



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 210/14, 222/00, 255/02, C09D 17/00, C14C 9/00 // (C08F 255/02, 222:00) (C08F 210/14, 222:00)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/28483</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1996 (19.09.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00900</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1996 (04.03.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 08 655.4 13. März 1995 (13.03.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE). DIX, Johannes, Peter [DE/DE]; Am Hängel 5, D-67273 Weisenheim (DE). DENZINGER, Walter [DE/DE]; Wormser Landstrasse 65, D-67346 Speyer (DE). KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). KNEIP, Michael [DE/DE]; Untergasse 85, D-67069 Ludwigshafen (DE). MÜLLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Pfortmüllerstrasse 52, D-67269 Grünstadt (DE). RÖSCH, Joachim [DE/DE]; Nobelstrasse 16, D-67069 Ludwigshafen (DE). SCHÖRNICK, Gunnar [DE/DE]; Dr.-Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-67271 Neuleiningen (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>	
<p>(54) Title: AQUEOUS SOLUTIONS OR DISPERSIONS OF COPOLYMERS OF MONOETHYLENICALLY UNSATURATED DICARBOXYLIC ACIDS OR THEIR ANHYDRIDES AND OF BRANCHED CHAIN OLIGOMERS OR POLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: COPOLYMER AUS DICARBONSÄUREVERBINDUNG UND VERZWEIGTKETTIGEN OLIGOMEREN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention provides aqueous solutions or dispersions of copolymers obtained by copolymerising (a) 20 to 95 mol.% of at least one monoethylenically unsaturated C₄-C₁₂ dicarboxylic acid or its anhydride; (b) 5 to 80 mol.% of at least one branched chain oligomer or polymer with a vinyl, vinylidene or alkylvinylene end group made up of at least 9 C atoms; and (c) 0 to 50 mol.% of at least another monoethylenically unsaturated compound capable of being polymerised with monomers (a) and (b). These aqueous solutions or dispersions contain 0.5 to 70 % by weight of these copolymers in relation to their total weight. They are useful as leather auxiliary and pigment dispersing agents.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von (a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit (b) 5 bis 80 mol-% mindestens eines verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren mit einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinyl-Endgruppe, welches aus mindestens 9 C-Atomen besteht, und (c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist, mit einem Gehalt an diesen Copolymerisaten von 0,5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösungen bzw. Dispersionen. Diese Copolymerisat-Lösungen bzw. -Dispersionen eignen sich als Lederhilfsmittel und als Dispergiermittel für Pigmente.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lösungen oder Dispersionen von Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten

- 10 Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren sowie die Verwendung dieser Lösungen bzw. Dispersionen als Lederhilfsmittel und Dispergiermittel für Pigmente. Da ein Teil der beschriebenen Copolymerisate neue Stoffe darstellt, betrifft die Erfindung weiterhin diese Copolymerisate.

15

Aus der DE-PS 26 29 748 (1) ist die Verwendung von mit Alkalimetallbasen oder Aminen verseiften Copolymerisaten aus linearen C₁₀- bis C₄₀-Olefinen und Maleinsäureanhydrid zum Füllen und Fetten von Leder und Pelzfellen bekannt. Die hydrolysierten Copolymerisate können auch mit Alkalibisulfit umgesetzt werden. Da die Copolymerisate in organischen Lösungsmitteln hergestellt und die Lösungsmittel nicht entfernt werden, enthalten die daraus hergestellten wäßrigen Copolymerisatdispersionen beträchtliche Mengen organischer Lösungsmittel, beispielsweise Xylol oder Dodecylbenzol. Solche Dispersionen werden zwar zum Fetten von Leder und Pelzfellen empfohlen, sie sind jedoch aufgrund ihres Gehalts an organischen Lösungsmitteln für die Lederherstellung praktisch nicht brauchbar.

- 20
25
30 Aus der EP-A 412 389 (2) ist die Verwendung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von partiell neutralisierten Copolymerisaten von Maleinsäureanhydrid mit C₈- bis C₄₀-Olefinen zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen bekannt. Als Olefinkomponenten werden beispielsweise Octen-1, Diisobuten, Decen-1, Dodecen-1, Tetradecen-1, Hexadecen-1 und Cycloocten genannt.

- Aus der EP-A 486 608 (3) ist die Verwendung von Copolymerisaten auf Basis von langkettigen Alkylvinylethern und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen bekannt.

- Aus der EP-A 579 267 (4) sind Dispersionen von wasserunlöslichen amphiphilen Copolymerisaten, beispielsweise auf der Basis von primären Alkenen und Maleinsäureanhydrid, bekannt, die zur Behandlung von gegerbtem Leder eingesetzt werden können.

Die nach dem Stande der Technik bekannten polymeren Hilfsstoffe zur Hydrophobausrüstung und auch zur Fettung und Nachgerbung von Leder zeigen in der praktischen Anwendung oftmals den gravierenden Nachteil, daß diese nur in die oberflächennahen Schichten des Leders eindringen. Die ungenügende Penetration dieser polymeren Hilfsstoffe durch den Lederquerschnitt hat zur Folge, daß die damit hergestellten Leder häufig Mängel im Hinblick auf die erzielbare Fülle, Weichheit, Farbtiefe und Hydrophobierung aufweisen. So kann beispielsweise an Schnittkanten, Nähten, Rissen und an mechanisch verursachten Oberflächenbeschädigungen Wasser weitgehend ungehindert eindringen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, geeignete Mittel auf Polymerbasis zur Verfügung zu stellen, die eine gute Penetration durch den Lederquerschnitt ermöglichen.

Demgemäß wurden wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten gefunden, welche durch Copolymerisation von

- 20 (a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit
- (b) 5 bis 80 mol-% mindestens eines verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren mit einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinyl-Endgruppe, welches aus mindestens 9 C-Atomen besteht, und
- 25 (c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist,
- 30 erhältlich sind.

Die genannten Copolymerisate werden als wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen mit einem Gehalt an diesen Copolymerisaten in unbehandelter oder in solvolysierter und/oder neutralisierter Form (Feststoffgehalt) von üblicherweise 0,5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vor allem 3 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösungen bzw. Dispersionen, eingesetzt.

40 Die den erfindungsgemäße wäßrigen Lösungen bzw. wäßrigen Dispersionen zugrunde liegenden Copolymerisate sind im Prinzip teilweise bekannt, beispielsweise aus WO-A 90/03359 (5) und der deutschen Patentanmeldung P 43 30 971.2 (6), dort werden die Copolymerisate jedoch in öllöslicher Form als Kraftstoff- und Schmier-

45 stoffadditive empfohlen.

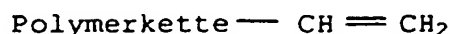
Die im Copolymerisat vorhandenen Anhydridgruppen können partiell oder vollständig mit hydroxyfunktionellen Verbindungen oder Aminen solvolysiert werden. Die unbehandelten oder mit Alkoholen oder Aminen solvolysierten, d.h. veresterten, amidierten oder
 5 imidierten Polymerisate werden in der Regel anschließend im wäßrigen Medium an den vorhandenen oder bei der Solvolyse entstandenen Carboxylgruppen zumindest einer partiellen Neutralisation unterzogen. Die erhaltene Lösung oder Dispersion kann vornehmlich als Nachgerbstoff, Fettungsmittel oder als Hydrophobiermittel für
 10 Leder verwendet werden.

Die wäßrigen Lösungen oder Dispersionen können auch mit Anteilen bis zu 40 %, bezogen auf den Anteil an Copolymerisat, mit Emulgatoren oder Schutzkolloiden hergestellt oder im Anschluß an ihre
 15 Herstellung versetzt werden. Hierdurch lassen sich hervorragende Fettungs- und Nachgerbeigenschaften für Leder bei gleichzeitiger sehr guter Penetration erzielen.

Als Monomere (a) kommen monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Anhydride mit 4 bis 12, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, vor allem Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid,
 20 3,6-Epoxy-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, Bicyclo[2.2.2]-5-octen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 3-Methyl-1,2,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid oder 2-Methyl-1,3,6-tetrahydrophthalsäureanhydrid und deren Mischungen untereinander. Bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid.

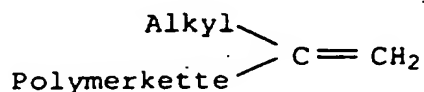
30 Als Monomer (b) kommen verzweigt-kettige Oligomere oder Polymere mit 9 bis normalerweise 350, vorzugsweise 10 bis 140, insbesondere 11 bis 70, vor allem 12 bis 30 Kohlenstoffatomen in Betracht, die durch Oligomerisation oder Polymerisation von linearen oder verzweigten Olefinen oder Olefinmischungen hergestellt werden und eine copolymerisierbare Endgruppe in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylengruppe enthalten. Diese Endgruppen können durch folgende allgemeine Formeln charakterisiert werden:

40

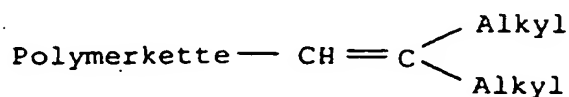


Vinyl

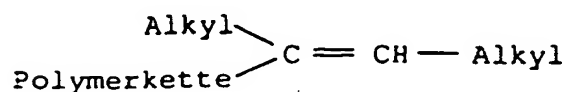
45



Vinyliden



Alkylvinylen



Alkylvinylen

"Verzweigt-kettig" bedeutet, daß die Oligomer- bzw. Polymerkette in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen Alkylseitenketten, insbesondere C₁- bis C₄₀-Alkylseitenketten, vor allem C₁- bis C₂₄-Alkylseitenketten, ganz besonders bevorzugt Methyl- und C₅- bis C₁₆-Alkylseitenketten trägt. Dabei kommen in der Regel auf 10 C-Atome in der Hauptkette 0,3 bis 8, insbesondere 0,7 bis 6, vor allem 1 bis 5 Alkylseitenketten, wobei ein C-Atom in der Hauptkette eine oder zwei Alkylseitenketten tragen kann.

- 10 Als lineare bzw. verzweigte Olefine bzw. Olefinmischungen zur Herstellung der Monomeren (b) kommen beispielsweise in Betracht: Propen, Buten-1, Isobuten, Hexen-1, 2,4,4-Trimethylpenten-1, 2,4,4-Trimethylpenten-2, C₈- bis C₁₀- α -Olefin, Dedecen-1, C₁₂- bis C₁₄- α -Olefin, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, C₂₀- α -Olefin, C₂₂- α -Olefin, C₂₄- α -Olefin, die Mischung aus C₂₀- bis C₂₂- α -Olefin, C₂₄- bis C₂₈- α -Olefin, C₃₀- α -Olefin oder C₄₀- α -Olefin. Weiterhin können auch Mischungen mit Ethen als Mischungs-komponente, wie z.B. eine Ethen/Buten-Mischung oder eine Ethen/Hexen-Mischung, eingesetzt werden. Es können auch funktionalisierte
- 20 Olefine, die beispielsweise Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Estergruppen, Arylreste, weitere C-C-Doppelbindungen oder cyclische gesättigte oder ungesättigte Alkylreste tragen, allein oder in Mischung zur Herstellung der verzweigt-kettigen Oligomere oder Polymere (b) eingesetzt werden.
- 25 Beispiele für verzweigt-kettige Oligomere bzw. Polymere (b) sind Oligopropen, Oligohexen, Oligo(Hexen/Ethen), Oligooctadecen und Polyisobuten, beispielsweise Polyisobuten mit einem zahlen-mittleren Molekulargewicht von 1.000, 1.300 oder 2.300.
- 30 Die verzweigt-kettigen Oligomere oder Polymere (b) lassen sich in der Regel aus den genannten Ausgangs-olefinen durch übliche Polymerisationsmethoden unter Verwendung von Metallkomplexen, z.B. Metallocen-Komplexen, als Katalysatoren oder mittels bekannter
- 35 kationischer Polymerisationstechniken herstellen.

Als Monomer (c) kommen alle solche Monomere in Betracht, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar sind.

- 40 Beispielsweise sind dies lineare 1-Olefine (α -Olefine) mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Decen, Dodecen, Octadecen und technische Mischungen aus C₂₀- bis C₂₄-Olefinen und C₂₄- bis C₂₈-Olefinen. Weiterhin kommen auch funktionalisierte 1-Olefine in Betracht, wie z.B. 10-Undecen-
- 45 säure.

Als Monomere (c) kommen ebenso monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren in Frage, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Crotonsäure, Allylessigsäure und Vinyllessigsäure, von denen Acrylsäure und Methacrylsäure 5 hierbei bevorzugt sind.

Weiterhin kommen als Monomere (c) Vinyl- und Allylalkylether mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen im Alkylrest in Betracht, wobei der Alkylrest noch weitere Substituenten wie eine Hydroxylgruppe, 10 eine Amino- oder Dialkylaminogruppe oder eine bzw. mehrere Alkoxyatgruppen tragen kann. Beispielsweise seien Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isobutylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Octadecylvinylether, 2-(Diethylamino)ethylvinylether, 2-(Di-n-butyl- 15 amino)ethylvinylether, Methyldiglykolvinylether sowie die entsprechenden Allylether genannt.

Eine weitere Gruppe von Monomeren (c) sind C₁ bis C₄₀-Alkylester, Hydroxyalkylester, Alkoxyalkylester, Amide und C₁- bis C₄₀-N-Alkylamide von monoethylenisch ungesättigten C₃- bis C₁₀-Mono- oder 20 Dicarbonsäuren, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat, Octadecylacrylat sowie die Ester von technischen Alkoholgemischen mit 14 bis 28 Kohlenstoffatomen, Ethylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Methyldiglykol- 25 acrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuredibutylester, Maleinsäuremonodecylester, Maleinsäuredidodecylester, Maleinsäuremonooctadecylester, Maleinsäuredioctadecylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Butandiol-1,4-monoacrylat, Di- 30 methylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dibutylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N,N'-Dibutylacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, N-Octadecylmethacrylamid und Dimethylaminopropylmethacrylamid.

35 Weiterhin können als Monomere (c) Vinyl- und Allylester von C₁- bis C₄₀-Monocarbonsäuren mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisiert werden. Im einzelnen handelt es sich dabei z.B. um Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl- 40 laurat, Vinylstearat, Vinylpivalat, Allylacetat, Allylbutyrat und Allylstearat.

Außerdem sind N-Vinylcarbonsäureamide von Carbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylforma- 45 mid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid als Monomere (c) geeignet. Weiterhin sind hier auch N-Vinylverbindun-

gen von stickstoffhaltigen Heterocyclen wie N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam zu nennen.

- 5 Es kommen als Monomere (c) weiterhin Styrol und die davon abgeleiteten Derivate wie α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol oder 4-Methylstyrol in Betracht.

Weiterhin kommen Mischungen der unter (c) genannten Monomeren für
10 die erfindungsgemäßen Copolymerisate in Betracht.

- Bevorzugt von diesen Monomeren (c) werden Acrylsäure, Methacrylsäure, C_{16} - α -Olefin, C_{20} - bis C_{24} - α -Olefin, C_{14} - bis C_{20} -Alkylvinylether, C_{14} - bis C_{20} -Alkylester von monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_6 -Mono- und Dicarbonsäuren und Styrol.
15

- Die Copolymerisate enthalten die Monomeren (a) bis (c) vorzugsweise in Mengen von 35 bis 70 mol-%, insbesondere 45 bis 60 mol-% Monomer (a), 30 bis 65 mol-%, insbesondere 40 bis 55 mol-% Monomer (b) und 0 bis 30 mol-%, insbesondere 0 bis 10 mol-%, vor allem 0 bis 5 mol-% Monomer (c).
20

- Die Copolymerisate können nach allen bekannten üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z.B. durch Substanz-,
25 Emulsions-, Suspensions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei allen genannten Polymerisationsverfahren wird unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Autoklaven und Kessel. Besonders bevorzugt ist
30 die Substanzpolymerisation der Monomeren der Gruppen (a) bis (c). Sie kann bei Temperaturen von 80 bis 300°C vorzugsweise von 100 bis 200°C, durchgeführt werden, wobei die niedrigste zu wählende Polymerisationstemperatur vorzugsweise etwa mindestens 20°C über der Glastemperatur des gebildeten Polymeren liegt. Je nach Molekulargewicht, das die Copolymerisate haben sollten, werden die
35 Polymerisationsbedingungen gewählt. Polymerisation bei hohen Temperaturen ergibt Copolymerisate mit niedrigen Molekulargewichten, während bei niedrigen Polymerisationstemperaturen Polymerisate mit höheren Molekulargewichten entstehen.

- 40 Die Copolymerisation wird vorzugsweise radikalisch, d.h. in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen, durchgeführt. Man benötigt von diesen Verbindungen bis zu 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Copolymerisation eingesetzten
45 Monomeren. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxidverbindungen wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperethylhexanoat, tert.-Butylperisobu-

tyrat, Di-tert.-Butylperoxid, Di-tert.-Amylperoxid, Diacetylperoxydicarbonat oder Dicyclohexylperoxydicarbonat sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobisisobutyronitril. Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden.

- 5 Die Polymerisationsinitiatoren werden bei der Substanzpolymerisation vorzugsweise separat oder als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel oder in Form einer Lösung oder als Dispersion in den Monomeren (b) oder (c) in den Polymerisationsreaktor einge-
- 10 bracht. Bei der Copolymerisation können selbstverständlich auch Redox-Coinitiatoren mitverwendet werden, z.B. Benzoin, Dimethylanilin, Ascorbinsäure sowie organisch lösliche Komplexe von Schwermetallen wie Kupfer, Cobalt, Eisen, Mangan, Nickel und Chrom. Die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren gestattet es,
- 15 die Polymerisation bei tieferer Temperatur durchzuführen. Die üblicherweise verwendeten Mengen an Redox-Coinitiatoren betragen etwa 0,1 bis 1.000 ppm, bezogen auf die eingesetzten Mengen an Monomeren. Falls das Monomergemisch an der unteren Grenze des für die Polymerisation in Betracht kommenden Temperaturbereiches
- 20 anpolymerisiert und anschließend bei einer höheren Temperatur auspolymerisiert wird, ist es zweckmäßig, mindestens zwei verschiedene Initiatoren zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen zerfallen, so daß in jedem Temperaturintervall eine ausreichende Konzentration an Radikalen zur Verfügung steht.
- 25 Um niedrigmolekulare Polymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden wie C₁- bis C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende
- 30 Verbindungen wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt.
- 35 Um höhermolekulare Copolymerisate herzustellen, ist es oft zweckmäßig, bei der Polymerisation in Gegenwart von Kettenverlängerern zu arbeiten. Solche Kettenverlängerer sind Verbindungen mit zwei- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Gruppen wie Divinylben-
- 40 zol, Pentaerythrittriallylether, Ester von Glykolen wie Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat und Polyethylenglykoldiacrylate. Sie können bei der Polymerisation in Mengen bis zu 5 Gew.-% zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate weisen meist gewichtsmittlere Molekulargewichte im Bereich von 800 bis 50.000 auf. Bevorzugt werden Copolymerisate mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 20.000.

- 5 Die Copolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beispielsweise kann man das verzweigte Olefin (b) oder ein Gemisch verschiedener Olefine (b) im Reaktor vorlegen und unter Rühren auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erhitzen. Sobald das Olefin die Polymerisationstemperatur
- 10 erreicht hat, dosiert man die weiteren Comonomeren zu. Falls ein Initiator eingesetzt wird, wird er dem Reaktionsgemisch, vorzugsweise separat oder gelöst in einem zur Polymerisation gelangenden Monomer oder in einem geeigneten Lösungsmittel, zudosiert. Der
- 15 Polymerisationsregler wird, sofern er eingesetzt wird, entweder separat oder ebenfalls in einem Monomer gelöst der polymerisierenden Mischung zugefügt. Die Säureanhydride (a), insbesondere Maleinsäureanhydrid, werden vorzugsweise in Form einer Schmelze dem Reaktionsgemisch zugegeben. Die Temperatur dieser Schmelze
- 20 beträgt etwa 70 bis 90°C. Die Copolymerisationsschmelze wird anschließend zweckmäßigerweise weiterverarbeitet.

- Die so hergestellten erfindungsgemäßen Copolymerisate werden normalerweise nach dem Abkühlen auf niedrigere Temperaturen, z.B.
- 25 auf Raumtemperatur, oder vorzugsweise in Form der Schmelze, die eine Temperatur im Bereich von 80 bis 180°C, vorzugsweise von 90 bis 150°C hat, solvolysiert. Die Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate besteht im einfachsten Fall in einer Hydrolyse und anschließender Neutralisation. Es ist besonders vorteilhaft, in
- 30 druckdichten Apparaturen zu arbeiten und darin direkt durch Zugabe von Wasser zu einer Schmelze der bei der Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate die Anhydridgruppen in Carboxylgruppen zu überführen und durch anschließende Zugabe von Basen mindestens 10 % aller im Polymerisat vorliegenden Carboxyl-
- 35 gruppen zu neutralisieren. Hydrolyse und Neutralisation können jedoch auch praktisch gleichzeitig durch Zugabe verdünnter wässriger Basen zur Copolymerisatschmelze vorgenommen werden. Die Mengen an Wasser und an Neutralisationsmittel werden dabei so gewählt, daß vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis
- 40 60 Gew.-% Feststoffe enthaltende Dispersionen oder Lösungen entstehen, die in den Handel gebracht werden können. Daraus werden dann Präparationslösungen durch Verdünnen auf Feststoffgehalte von 0,5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 1 bis 60 Gew.-%, vor allem 3 bis 35 Gew.-% hergestellt.

Die durch Substanzpolymerisation erhältlichen Copolymerisate können auch durch Zugabe von primären und/oder sekundären Aminen solvolysiert werden. Die Solvolyse wird dabei mit solchen Mengen an Aminen durchgeführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydridanteilen insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert sind. Nach der Bildung von Halbamidgruppen im Copolymerisat erfolgt die Neutralisation. Sie wird soweit geführt, daß mindestens 10 % der Carboxylgruppen des bei der Substanzpolymerisation anfallenden Copolymerisates neutralisiert werden. Ferner kann auch mit Aminocarbonsäuren sowie Salzen von Aminocarbonsäuren, vorzugsweise den Alkalimetallsalzen, solvolysiert werden. Besonders bevorzugt werden Alkalimetallsalze von α -Aminocarbonsäuren eingesetzt, wobei die Alkalimetallsalze des Sarcosins ganz besonders vorteilhaft sind.

15

Die Solvolyse mittels Salzen von Aminocarbonsäuren wird zweckmäßigerweise in wäßrigem Medium ausgeführt. Die Solvolyse wird dabei mit solchen Mengen an Aminocarboxylaten durchgeführt, daß 10 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydrideinheiten insgesamt entstehenden Carboxylgruppen verestert werden. Anschließend erfolgt eine Neutralisation, bei der mindestens 10 % der insgesamt aus dem Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat entstehenden Carboxylgruppen neutralisiert sind.

25 Vorzugsweise werden jeweils 25 bis 50 % der aus den einpolymerisierten Dicarbonsäureanhydriden insgesamt entstehenden Carboxylgruppen amidiert oder verestert. Als Neutralisationsmittel eignen sich beispielsweise Ammoniak, Amine, z.B. Triethylamin, Tributylamin oder Triethanolamin, Alkalimetall- und Erdalkalimetallbasen, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid sowie sämtliche Amine, die auch zur Amidierung der Copolymerisate eingesetzt werden. Vorzugsweise erfolgt die Neutralisation durch Zugabe von wäßriger Natronlauge zum Copolymerisat. Die Neutralisation der Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate wird mindestens bis zu einem solchen Grad durchgeführt, daß man in Wasser dispergierbare Copolymerisate erhält. Dieser Neutralisationsgrad liegt bei mindestens 2 %, insbesondere mindestens 10 % der insgesamt aus den Anhydridgruppen entstehenden Carboxylgruppen. Der Neutralisationsgrad ist außerdem von der Kettenlänge des jeweils verwendeten verzweigten Olefins und der Struktur des ggf. verwendeten Comonomeren aus der Gruppe (c) abhängig.

45 Zur Amidbildung kann man Ammoniak und primäre und sekundäre Amine einsetzen. Die Amidbildung erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Wasser durch Reaktion der Anhydridgruppen des Copolymerisats mit Ammoniak oder den Aminen. Die in Betracht kommenden primären

10

- und sekundären Amine können 1 bis 40, vorzugsweise 3 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete Amine sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, 5 2-Ethylhexylamin, n-Octylamin, Isotridecylamin, Talgfettamin, Stearylamin, Oleylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-isopropylamin, Di-n-butylamin, Di-isobutylamin, Dihexylamin, Di-cyclohexylamin, Dimethylcyclohexylamin, Di-2-ethylhexylamin, Di-n-octylamin, Di-isotridecylamin, Ditalgfettamin, Di- 10 stearylamin, Dioleylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, n-Propanolamin, Di-n-propanolamin und Morpholin. Vorzugsweise wird Morpholin verwendet.

- Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lassen sich mit Ammoniak oder primären Aminen aus den Dicarbonsäureanhydrideinheiten 15 des Copolymerisats Imidstrukturen erzeugen. Diese imidfunktionalisierten Copolymerisate lassen sich analog zu den veresterten oder amidierten Copolymerisaten in eine wäßrige Dispersion oder Lösung überführen.

- 20 Um die bei der Substanzpolymerisation erhaltenen Anhydridgruppen aufweisenden Copolymerisate partiell zu verestern, werden sie mit Alkoholen umgesetzt. Auch die Veresterung erfolgt vorzugsweise unter Ausschluß von Wasser. Geeignete Alkohole können 1 bis 40, 25 vorzugsweise 3 bis 30 C-Atome enthalten. Es können primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole Verwendung finden.

- Man kann sowohl gesättigte aliphatische Alkohole als auch ungesättigte Alkohole wie beispielsweise Oleylalkohol einsetzen. Vorzugsweise werden einwertige, primäre oder sekundäre Alkohole 30 verwendet, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol und Isomere, n-Hexanol und Isomere, n-Octanol und Isomere, z.B. 2-Ethylhexanol, Nonanole, Decanole, Dodecanole, Tridecanole, Cyclohexanol, Talgfettalkohol, Stearyl- 35 alkohol sowie die technisch durch Oxosynthese leicht zugänglichen Alkohole bzw. Alkoholgemische mit 9 bis 19 C-Atomen wie z.B. C₉-Oxoalkohol, C_{11/15}-Oxoalkohol sowie Ziegleralkohole, die beispielsweise unter dem Namen Alfole® bekannt sind, mit 12 bis 24 C-Atomen. Weiterhin können alkoxylierte Alkohole wie Fettalkohol- 40 ethoxylate oder -propoxylate, Oxoalkoholethoxylate oder -propoxylate, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymeren eingesetzt werden.

Vorzugsweise verwendet man Alkohole mit 4 bis 24 C-Atomen wie z.B. n-Butanol, Isobutanol, Amylalkohol, 2-Ethylhexanol, Tri-decanol, Talgfettalkohol, Stearylalkohol, C_{9/11}-Oxoalkohol, C_{13/15}-Oxoalkohol, C_{12/14}-Alfole und C_{16/18}-Alfole.

- 5 Nach der partiellen Umwandlung der Anhydridgruppen in Halbamid- oder Halbesterguppen erfolgt die Hydrolyse von weiteren der noch vorhandenen Anhydridgruppen des Polymerisats. Die Hydrolyse von weiteren der noch vorhandenen Anhydridgruppen des Copolymerisats
- 10 kann auch gleichzeitig mit der noch erforderlichen partiellen Neutralisation vorgenommen werden, indem man eine wäßrige Base zu dem partiell amidierten bzw. veresterten und noch Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisat zusetzt. Zur Beschleunigung der Hydrolyse der Anhydridgruppen kann auch ein geeigneter Katalysator zu-
- 15 gesetzt werden, beispielsweise Pyridinderivate wie 4-Dimethylaminopyridin. Andererseits kann auch ein gewisser Anteil an nichthydrolysierten Dicarbonsäureanhydridgruppen in der wäßrigen Formulierung verbleiben. Bei der Hydrolyse der Anhydridgruppen wird die Menge an Wasser und Base so gewählt, daß die Konzen-
- 20 tration der Dispersion oder der Lösung des Copolymerisats vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-% beträgt. Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Mittel beispielsweise zum Nachgerben, Fetten oder Hydrophobieren liegt im Bereich von etwa 4 bis 10.
- 25 Die so erhaltenen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen des Copolymerisats sind beständig und lagerstabil. Sie eignen sich in hervorragender Weise zur Veredlung von Leder und Pelzen, weil sie neben einer besonders ausgeprägten hydrophobierenden, fettenden und nachgerbenden Wirkung auch besonders gute Penetrationseigen-
- 30 schaften aufweisen. Das mit diesen Copolymerisatdispersionen bzw. -lösungen behandelte Leder- und Pelzmaterial zeigt nur noch eine geringe Wasseraufnahmebereitschaft und Wasserdurchlässigkeit. Die erfindungsgemäßen Dispersionen bzw. Lösungen verleihen der Ware eine hohe Fülle und hohe Zug- und Weiterreißfestigkeiten, so daß
- 35 eine zusätzliche Behandlung mit handelsüblichen Nachgerbstoffen, beispielsweise mit vegetabilen Gerbstoffen oder synthetischen organischen Gerbstoffen (Synthanen) auf Basis von Phenolsulfonsäure-Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, in den meisten Fällen nicht mehr erforderlich ist.
- 40 Den erfindungsgemäßen Dispersionen oder Lösungen können Emulgatoren in Anteilen bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, zugemischt werden, um ein Lederfettungsmittel mit weiteren verbesserten Penetrationseigenschaften herzustellen.
- 45 Diese emulgatorhaltigen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen weisen hervorragende fettende und füllende Wirkung auf bei gleichzeitig sehr guten Penetrationseigenschaften. Als Emulgatoren wer-

12

den beispielsweise alkoxylierte Fettalkohole oder Oxoalkohole, Blockcopolymere aus Ethylenoxy- und Propylenoxy-Einheiten, alkoxylierte Fettsäuren, ethoxylierte Fettsäureamide, Fettsäure-alkanolamide, Fettsäure-Ammoniumsalze, Fettalkoholphosphate, Alkylglucoside, Alkylphenolalkoxylate, 2-Sulfobernsteinsäure-mono- oder -diester oder N-Acylaminosäuren oder Mischungen davon verwendet.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen oder Lösungen können weiterhin auch Schutzkolloide in Anteilen bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, enthalten. Diese Schutzkolloidhaltigen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen weisen ebenfalls hervorragende fettende und füllende Wirkung auf bei gleichzeitig sehr guten Penetrationseigenschaften. Als Schutzkolloide werden beispielsweise Polyvinylalkohol, abgebaute Stärke, modifizierte Stärken, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen und Lösungen können weiterhin als Dispergiermittel für wäßrige Suspensionen von anorganischen oder organischen Pigmenten verwendet werden. So lassen sich beispielsweise wäßrige Suspensionen von Zement, Gipsdihydrat, Gipshalbhydrat, Flugasche, Kaolin, Titandioxid, Calciumcarbonat, Eisenoxiden wie $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 , Tonen, Quarzgestein oder Feldspaten mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen verflüssigen. Auch wäßrige Suspensionen von organischen Pigmenten, die einen gewissen Anteil an organischen Lösungsmitteln enthalten können, lassen sich mit den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen dispergieren. Als organische Pigmente kommen beispielsweise Phthalocyanin-pigmente wie C.I. Pigment Blue 15, Diarylgelbpigmente wie C.I. Pigment Yellow 17, verlackte BON-Säurepigmente wie C.I. Pigmente 52, β -Naphtholpigmente wie C.I. Pigment Orange 5 oder Naphthol AS-Pigmente wie C.I. Pigment Blue 25 in Betracht. Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen oder Lösungen werden hierbei meist in Mengen von 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% (Feststoffanteil des Copolymerisats bezogen auf die wäßrige Pigmentsuspension) eingesetzt.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung neue Copolymerisate, welche durch Copolymerisation von

(a') 20 bis 90 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C_4 - bis C_{12} -Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit

13

- (b') 5 bis 80 mol-% mindestens eines Oligomeren eines linearen 1-Olefins, wobei das lineare 1-Olefin aus mindestens 4 Kohlenstoffatomen besteht und das Oligomere eine reaktive Vinyl- oder Vinylidengruppe trägt, und

5

- (c') 5 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a') und (b') copolymerisierbar ist

10 erhältlich sind.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung neue Copolymerisate, welche durch Copolymerisation von

- 15 (a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₂- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit

- (b'') 5 bis 80 mol-% mindestens eines Oligomeren eines linearen 1-Olefins, wobei das lineare 1-Olefin aus mindestens 7 Kohlenstoffatomen besteht und das Oligomere eine reaktive Vinyl- oder Vinylidengruppe trägt, und

20

- (c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und

- 25 (b'') copolymerisierbar ist,

erhältlich sind.

- Die Bestimmung des zahlenmittleren und des gewichtsmittleren Molekulargewichts bei den nachfolgenden Beispielen erfolgte mittels der Gelpermeationschromatographie. Als Elutionsmittel wurde Tetrahydrofuran verwendet. Als Säulenmaterial wurden die vernetzten Polystyrolgele Ultrastyragel® (Fa. Waters) bzw. TSK-HXL (Fa. Tosoh) verwendet. Die Eichung erfolgte mit engverteilten Polystyrol-Standards (Fa. Polymer Laboratories).

35

Beispiele

Herstellung der wäßrigen Copolymerisatdispersionen

40

Dispersion 1

- In einem für Polymerisationen ausgerüsteten Reaktor aus Stahl mit einem Rührer und Dosierungsvorrichtungen wurden 1000 g eines Propenoligomeren (zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 260$ g/mol) vorgelegt und unter Rühren in einem schwachen Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, fügte man

45

gleichmäßig 377 g auf 70°C erhitztes Maleinsäureanhydrid und separat davon 13,8 g Ditertiärbutylperoxid innerhalb von 4 h zu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei 150°C gerührt und unter Rühren auf 90°C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde gab man dann 4440 g einer 2,08 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge von 90°C zu. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h in dem Temperaturbereich von 90 bis 95°C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man erhielt auf diese Weise eine schwachviskose wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 22,6 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des nicht hydrolysierten Polymerisats aus Propenoligomerem und Maleinsäureanhydrid wurde mittels Gel-permeationschromatographie (Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Polystyrolstandard) bestimmt: $M_n = 1690$, $M_w = 8500$.

15 Dispersion 2

In einem für Polymerisationen ausgerüsteten Reaktor aus Stahl mit einem Rührer und Dosierungsvorrichtungen wurden 840 g eines Hexenoligomeren (zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 280$ g/mol) vorgelegt und unter Rühren in einem schwachen Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, fügte man gleichmäßig 294 g auf 70°C erhitztes Maleinsäureanhydrid und separat davon 11,3 g Ditertiärbutylperoxid innerhalb von 6 h zu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 150°C gerührt und unter Rühren auf 90°C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde gab man dann 3383 g einer 2,13 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge von 90°C zu. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h in dem Temperaturbereich von 90 bis 95°C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man erhielt auf diese Weise eine schwachviskose wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,5 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des nicht hydrolysierten Polymerisats aus Hexenoligomerem und Maleinsäureanhydrid wurde mittels Gel-permeationschromatographie (Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Polystyrolstandard) bestimmt: $M_n = 1740$, $M_w = 6200$.

35

Dispersion 3

In einem für Polymerisationen ausgerüsteten Reaktor aus Stahl mit einem Rührer und Dosierungsvorrichtungen wurden 884 g eines Decenoligomeren (zahlenmittleres Molekulargewicht $M_n = 340$ g/mol) vorgelegt und unter Rühren in einem schwachen Stickstoffstrom auf 150°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht war, fügte man gleichmäßig 255 g auf 70°C erhitztes Maleinsäureanhydrid und separat davon 11,4 g Ditertiärbutylperoxid innerhalb von 4,5 h zu. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 1 h bei 150°C gerührt und unter Rühren auf 90°C abgekühlt. Innerhalb einer halben Stunde gab man dann 3400 g einer 1,84 gew.-%igen wäßrigen Natronlauge von

15

90°C zu. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h in dem Temperaturbereich von 90 bis 95°C gerührt und danach auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Man erhielt auf diese Weise eine schwachviskose wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,8 Gew.-%. Das zahlen-
 5 mittlere Molekulargewicht des nicht hydrolysierten Polymerisats aus Decenoligomerem und Maleinsäureanhydrid wurde mittels Gel-permeationschromatographie (Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Polystyrolstandard) bestimmt: $M_n = 1710$, $M_w = 5600$.

10 Anwendungstechnische Versuche auf Leder

Ausgangsmaterial: chromgegerbtes Rind wet-blue

Falzstärke: 1,8 mm

(Prozentangaben beziehen sich auf das Falzgewicht)

15

20	Waschen:	200,0 %	Wasser 40°C Flotte ablassen	10 min
	Neutralisation:	75,0 % 1,5 % 1,0 %	Wasser 35°C Natriumformiat Natriumbicarbonat pH-Flotte: 5,0 Schnitt (BKG): gleichmäßig Flotte ablassen	120 min
25	Waschen:	200,0 %	Wasser 35°C Flotte ablassen	10 min
	Nachgerbung: (mit 2 % Wirksubstanz)	100,0 %	Wasser 45°C	
30	Versuch A1, B1:	8,8 %	Dispersion 1 (22,6 %ig)	40 min
	Versuch A2, B2:	8,5 %	Dispersion 2 (23,5 %ig)	40 min
	Versuch A3, B3:	8,4 %	Dispersion 3 (23,8 %ig)	40 min
	Versuch A4, B4:	6,7 %	herkömmlicher Polymergerbstoff auf Basis Polymethacrylat (Regulan® SE der BASF AG, 30 %ig)	40 min
35		0,2 %	Ammoniak 25 %ig	5 min
	Farbung:	2,0 %	üblicher Metallkomplexfarbstoff	30 min
	Fettung: Versuche A1-A4	8,0 %	übliches Hydrophobiermittel auf Basis Paraffin	80 min
	alternativ: Versuche B1-B4	6,0 %	übliches Silikon- und Paraffin-haltiges Hydrophobiermittel	80 min
45	Absäuern	1,5 %	Ameisensäure 85 %ig	2x10 min + 20 min
			Flotte ablassen	

16

5	Waschen:	200,0 %	Wasser 40°C Flotte ablassen	10 min
	Fixierung:	100,0 % 3,0 %	Wasser 30°C üblicher Chromgerbstoff, (Basiszität 40%, 25 % ber. als Cr ₂ O ₃)	90 min
			Flotte ablassen	
10	Waschen:	200,0 %	Wasser 25°C Flotte ablassen	10 min
			Leder über Nacht auf Bock, ausrecken, vakuumieren 2 min/80°C, hängetrocknen, konditionieren, stollen, kiss-plate	
15				

Die mit Dispersion 1 erhaltenen Leder (Versuch A1, B1) waren voll und weich im Griff, gleichmäßig gefärbt und zeigten sehr gute Ergebnisse bei den dynamischen Tests für Prüfung der Güte der Hydrophobierung (siehe unten).

Die mit Dispersion 2 erhaltenen Leder (Versuch A2, B2) hatten einen runden, weichen Griff, waren gleichmäßig gefärbt und zeigten sehr gute Ergebnisse bei den dynamischen Tests für Prüfung und Güte der Hydrophobierung (siehe unten).

Die mit Dispersion 3 erhaltenen Leder (Versuch A3, B3) waren recht standig bei leicht wachsigem Griff, gleichmäßig gefärbt und zeigten sehr gute Ergebnisse bei den dynamischen Tests für Prüfung der Güte und Hydrophobierung (siehe unten).

Die zum Vergleich mit Dispersion 4 erhaltenen Leder (Versuch A4, B4) waren standig und hatten einen runden Griff und waren gleichmäßig gefärbt. Die Ergebnisse bei den dynamischen Tests zur Wasserfestigkeit sind unten tabellarisch wiedergegeben.

Die nach Versuchsserie B erhaltenen Leder waren gegenüber denen der Serie A alle insgesamt etwas weicher und hatten einen leicht samtigen Griff.

Prüfergebnisse Hydrophobierung:

5	Vers.-Nr.	Bally-Penetrometer (15 % Stauchung)		Maeser-Test
		Wasserdurchtritt nach	Wasseraufnahme nach 24 Stunden	
	A1	>24 Stunden	24 Gew.-%	23000
	A2	>24 Stunden	27 Gew.-%	32000
	A3	15 Stunden	24 Gew.-%	15000
10	A4	15 Stunden	29 Gew.-%	2000
	B1	>24 Stunden	22 Gew.-%	30000
	B2	>24 Stunden	23 Gew.-%	>50000
15	B3	>24 Stunden	22 Gew.-%	25000
	B4	>24 Stunden	25 Gew.-%	9000

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymeri-
5 saten, die erhältlich sind durch Copolymerisation von
 - (a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit
10
 - (b) 5 bis 80 mol-% mindestens eines verzweigt-kettigen Oligo-
meren oder Polymeren mit einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinyl-Endgruppe, welches aus mindestens 9 C-Atomen besteht, und
15
 - (c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist,
20mit einem Gehalt an diesen Copolymerisaten von 0,5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösungen bzw. Dispersionen.
2. Wäßrige Copolymerisat-Lösungen oder wäßrige Copolymerisat-
25 Dispersionen nach Anspruch 1, in denen die Copolymerisate an ihren Anhydrid-Gruppierungen partiell oder vollständig mit hydroxyfunktionellen Verbindungen oder Aminen solvolysiert vorliegen können und vorhandene oder bei der Solvolyse entstandene Carboxylgruppen partiell oder vollständig neutralisiert worden sein können.
30
3. Wäßrige Copolymerisat-Lösungen oder wäßrige Copolymerisat-
Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend zusätzlich Emulgatoren in einer Menge bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf die
35 Gesamtmenge an Copolymerisat.
4. Wäßrige Copolymerisat-Lösungen oder wäßrige Copolymerisat-
Dispersionen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend zusätzlich Schutzkolloide in einer Menge bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf
40 die Gesamtmenge an Copolymerisat.
5. Verwendung von wäßrigen Copolymerisat-Lösungen oder wäßrigen
Copolymerisat-Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zur
Veredlung von Leder und Pelzen.
45

6. Verwendung von wäßrigen Copolymerisat-Lösungen oder wäßrigen Copolymerisat-Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Dispergiermittel für anorganische oder organische Pigmente.

- 5 7. Copolymerisate, erhältlich durch Copolymerisation von

(a') 20 bis 90 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit

10

(b') 5 bis 80 mol-% mindestens eines Oligomeren eines linearen 1-Olefins, wobei das lineare 1-Olefin aus mindestens 4 Kohlenstoffatomen besteht und das Oligomere eine reaktive Vinyl- oder Vinylidengruppe trägt, und

15

(c') 5 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a') und (b') copolymerisierbar ist.

- 20 8. Copolymerisate, erhältlich durch Copolymerisation von

(a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit

25

(b'') 5 bis 80 mol-% mindestens eines Oligomeren eines linearen 1-Olefins, wobei das lineare 1-Olefin aus mindestens 7 Kohlenstoffatomen besteht und das Oligomere eine reaktive Vinyl- oder Vinylidengruppe trägt, und

30

(c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b'') copolymerisierbar ist.

35

40

45

Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten aus monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden und verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren

5

Zusammenfassung

Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von

10

(a) 20 bis 95 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten C₄- bis C₁₂-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid mit

15 (b) 5 bis 80 mol-% mindestens eines verzweigt-kettigen Oligomeren oder Polymeren mit einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinyliden-Endgruppe, welches aus mindestens 9 C-Atomen besteht, und

20 (c) 0 bis 50 mol-% mindestens einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den Monomeren (a) und (b) copolymerisierbar ist,

mit einem Gehalt an diesen Copolymerisaten von 0,5 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Lösungen bzw. Dispersionen.

25

Diese Copolymerisat-Lösungen bzw. -Dispersionen eignen sich als Lederhilfsmittel und als Dispergiermittel für Pigmente.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F255/02 C09D17/00 C14C9/00
 //(C08F255/02,222:00),(C08F210/14,222:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP,A,0 682 044 (HOECHST AG) 15 November 1995 see examples ---	1,2,4,5
A,P	DE,A,43 30 971 (BASF AG) 16 March 1995 see claim 1 ---	1
X	WO,A,90 03359 (CHEVRON RES) 5 April 1990 cited in the application see page 23, line 7 - line 19 ---	6,7
X	RO,A,54 317 (COMB PETROCHIMIC) 25 August 1972 see example 3 -----	6,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 May 1996

Date of mailing of the international search report

12. 06. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/00900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0682044	15-11-95	DE-A- 4416415 AU-B- 1793295 CA-A- 2148998 JP-A- 8041130 SI-A- 9500160	16-11-95 16-11-95 11-11-95 13-02-96 31-12-95
DE-A-4330971	16-03-95	AU-B- 7694494 WO-A- 9507944 FI-A- 961147 NO-A- 961013	03-04-95 23-03-95 12-03-96 13-03-96
WO-A-9003359	05-04-90	AT-T- 123753 AU-B- 637332 AU-B- 4403089 DE-D- 68923076 DE-T- 68923076 EP-A- 0387346 EP-A- 0644208 JP-T- 3502698 US-A- 5112507	15-06-95 27-05-93 18-04-90 20-07-95 15-02-96 19-09-90 22-03-95 20-06-91 12-05-92
RO-A-54317		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00900

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 1PK 6 C08F210/14 C08F222/00 C08F255/02 C09D17/00 C14C9/00
 //(C08F255/02,222:00),(C08F210/14,222:00)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 1PK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP,A,0 682 044 (HOECHST AG) 15.November 1995 siehe Beispiele	1,2,4,5
A,P	DE,A,43 30 971 (BASF AG) 16.März 1995 siehe Anspruch 1	1
X	WO,A,90 03359 (CHEVRON RES) 5.April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 23, Zeile 7 - Zeile 19	6,7
X	RO,A,54 317 (COMB PETROCHIMIC) 25.August 1972 siehe Beispiel 3	6,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31.Mai 1996

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12.06.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0682044	15-11-95	DE-A-	4416415	16-11-95
		AU-B-	1793295	16-11-95
		CA-A-	2148998	11-11-95
		JP-A-	8041130	13-02-96
		SI-A-	9500160	31-12-95

DE-A-4330971	16-03-95	AU-B-	7694494	03-04-95
		WO-A-	9507944	23-03-95
		FI-A-	961147	12-03-96
		NO-A-	961013	13-03-96

WO-A-9003359	05-04-90	AT-T-	123753	15-06-95
		AU-B-	637332	27-05-93
		AU-B-	4403089	18-04-90
		DE-D-	68923076	20-07-95
		DE-T-	68923076	15-02-96
		EP-A-	0387346	19-09-90
		EP-A-	0644208	22-03-95
		JP-T-	3502698	20-06-91
		US-A-	5112507	12-05-92

RO-A-54317		KEINE		
